

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 44 27 233 A 1

(51) Int. Cl. 5:
C 08 G 73/10
C 08 G 69/00
C 08 G 69/10
C 08 G 69/44
// C08G 73/12,73/14,
73/18,63/60,C11D
3/37

(21) Aktenzeichen: P 44 27 233.2
(22) Anmeldetag: 29. 6. 94
(23) Offenlegungstag: 4. 1. 96

(27) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(27) Erfinder:
Kroner, Matthias, Dr., 67304 Eisenberg, DE;
Schornick, Gunnar, Dr., 67271 Neuleiningen, DE;
Feindt, Hans-Jacob, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Schweinzer, Jürgen, Dr., 67227 Frakenthal, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und/oder Polyasparaginsäureimiden

- (57) Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und/
oder Polyasparaginsäureimiden aus
(a) Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder
Äpfelsäure und
(b) Ammoniak und/oder primären oder sekundären Aminen
im Molverhältnis (a) : (b) von 1 : 0,1 bis 1 : 3 gegebenenfalls
in Gegenwart von cokondensierbaren Verbindungen, wobei
man die Komponenten (a) und (b) bei Temperaturen von
oberhalb 100°C miteinander in Kontakt bringt, thermisch
kondensiert und die Polykondensate gegebenenfalls an-
schließend hydrolysiert.

DE 44 27 233 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 061/680

4/30

DE 44 27 233 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und/oder Polyasparaginsäureimiden aus

- (a) Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Äpfelsäure und
- (b) Ammoniak und/oder primären oder sekundären Aminen

durch thermische Kondensation und gegebenenfalls anschließende Hydrolyse der Polyasparaginsäureimide.

Aus der EP-B-O 256 366 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginamidsäure und ihren Salzen bekannt, bei dem man Salze aus Maleinsäure und Ammoniak im Molverhältnis 1 : 1 bis 1,5 bei Temperaturen von 125 bis 140°C umsetzt und die entstehenden Polyasparaginsäuren gegebenenfalls in ihre Salze überführt. Bei der Umsetzung kann man auch Maleinsäureanhydrid einsetzen, aus dem jedoch zunächst durch Zugabe von Wasser Maleinsäure hergestellt wird.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-Anmeldung P 43 00 020.7 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Polyasparaginsäure durch thermische Kondensation von Halbamiden der Maleinsäure, Fumarsäure oder der Ammoniumsalze der Halbamide dieser Säuren gegebenenfalls in Gegenwart von cokondensierbaren Verbindungen bekannt. Bei diesem Verfahren wird (a) Maleinsäureanhydrid mit (b) Ammoniak und/oder primären oder sekundären Aminen in Substanz im Molverhältnis (a):(b) von 1:0,1 bis 1:3 zunächst zu Halbamiden von Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Ammoniumsalzen bei Temperaturen bis zu 100°C umgesetzt. Die Umsetzungsprodukte werden anschließend, gegebenenfalls mit cokondensierbaren Verbindungen, bei Temperaturen oberhalb von 100°C thermisch kondensiert und die Kondensate gegebenenfalls hydrolysiert. Die dabei erhältlichen Polykondensate oder ihre Hydrolyseprodukte werden beispielsweise als Additiv für Wasch- und Reinigungsmittel verwendet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfacheres Verfahren zur Herstellung von Polykondensaten der Asparaginsäure zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und/oder Polyasparaginsäureimiden, wenn man

- (a) Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Äpfelsäure mit
- (b) Ammoniak und/oder primären oder sekundären Aminen

in Substanz im Molverhältnis (a):(b) von 1:0,1 bis 1:3 gegebenenfalls in Gegenwart von cokondensierbaren Verbindungen bei Temperaturen oberhalb von 100°C miteinander in Kontakt bringt, thermisch kondensiert und die Polykondensate gegebenenfalls anschließend hydrolysiert.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Polymeren kommen als Komponente (a) Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure oder Mischungen der genannten Carbonsäuren in Betracht. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe Maleinsäureanhydrid.

Als Komponente (b) setzt man Ammoniak und/oder primäre oder sekundäre Amine ein. Beispiele für Amine

sind Mono- oder Dialkylamine mit 1 bis 30 C-Atomen. Einzelne Verbindungen dieser Art sind Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Palmitylamin, Stearylamin, Oleylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Dihexylamin und Diocetylamin. Außer Ammoniak und den Aminen kann man auch noch Hydroxylamin und Hydrazin einsetzen, sowie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, Diethanolamin oder Dipropanolamin.

Die Umsetzung der Verbindungen der Komponente (a) mit den Verbindungen der Komponente (b) verläuft stark exotherm. Diese Umsetzung wird in Substanz durchgeführt, d. h. in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln. Das Molverhältnis von (a):(b) beträgt 1:0,1 bis 1:3, vorzugsweise 1:1 bis 1:2. Als Komponente (b) können auch Mischungen verwendet werden, z. B. Mischungen aus Ammoniak und Aminen. Solche Mischungen können beispielsweise 10 bis 90, vorzugsweise 70 bis 80 mol-% Ammoniak enthalten. Als Amine, die in Mischung mit Ammoniak eingesetzt werden können, verwendet man beispielsweise Ethyleniamin, Polyethylamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und/oder mit Aminogruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglycole.

Vorzugsweise verwendet man als Komponente (a) Maleinsäureanhydrid und (b) Ammoniak und führt die Umsetzung und Polykondensation bei Temperaturen von 130 bis 250°C durch. Die Komponenten (a) und (b) werden erfindungsgemäß bei Temperaturen oberhalb von 100°C miteinander in Kontakt gebracht, z. B. bei einer Temperatur von mindestens 105°C und vorzugsweise bei einer Temperatur von mindestens 120°C. Da die Reaktion zwischen den Komponenten (a) und (b) exotherm verläuft, kann die freiwerdende Energie für die Polykondensation der aus den Komponenten (a) und (b) zunächst entstehenden Addukte verwendet werden. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt gegenüber den bekannten Verfahren darin, daß man die Addukte nicht isolieren muß und die Reaktion in einer einzigen Stufe durchführen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 130 bis 250°C durchgeführt. Es kann beispielsweise in der Weise durchgeführt werden, daß eine der Komponenten (a) oder (b) in der Reaktionszone vorgelegt und darin auf eine Temperatur von beispielsweise 120 bis 200°C erhitzt wird. Dann fügt man absatzweise oder kontinuierlich die andere Komponente zu und erhitzt das Reaktionsgemisch nach vollständiger Zugabe der 2. Komponente längere Zeit auf eine Temperatur, bei der beispielsweise die Zugabe erfolgte oder — um die Reaktion zu beschleunigen — auf eine höhere Temperatur, z. B. erhitzt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur in dem Bereich von 205 bis 220°C. Die Amine können gasförmig oder flüssig in die Reaktionszone eingebracht werden. Die Umsetzung kann gegebenenfalls auch unter Druck oder in einem geschlossenen Reaktionsraum unter verminderter Druck vorgenommen werden. Dies hat den Vorteil, daß die Amine bzw. Ammoniak nicht aus der Reaktionszone entweichen.

Die Umsetzung der Komponenten (a) und (b) bei Temperaturen zwischen mehr als 100, z. B. 105 bis 150°C führt hauptsächlich zur Bildung von Polyasparaginsäuren. Wird die Umsetzung und Polykondensation der Komponenten (a) und (b) bei Temperaturen oberhalb von 170°C durchgeführt, so enthalten die Reaktionsprodukte zunehmend Polyasparaginsäureimide.

Sobald die Temperaturen bei der Polykondensation auf oberhalb von 200°C erhöht werden, entstehen nur noch Polyasparaginsäureimide.

Die Komponenten (a) und (b) können gegebenenfalls auch in Gegenwart von damit cokondensierbaren Verbindungen in Kontakt gebracht werden. Unter den bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehenen Temperaturen von mehr als 100, vorzugsweise mehr als 120°C erfolgt dann eine Cokondensation. Geeignete cokondensierbare Verbindungen sind beispielsweise Aminosäuren, Carbonsäuren, Anhydride mehrbasischer Carbonsäuren, Alkohole, alkoxylierte Alkohole, alkoxilierte Amine, Aminozucker, Kohlenhydrate, Zuckercarbonsäuren und/oder nichtproteinogene Aminosäuren. Bezogen auf 1 Teil der Umsetzungsprodukte aus den Komponenten (a) und (b) verwendet man die cokondensierbaren Verbindungen in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%

Die Komponenten (a) und (b) können gegebenenfalls auch in Gegenwart von Kondensationsprodukten der Umsetzungsprodukte aus (a) und (b) miteinander in Kontakt gebracht werden. Die Kondensationsprodukte sind in diesem Fall bereits auf eine Temperatur von oberhalb 100°C erhitzt. Außer den Polykondensaten, die bei der Umsetzung von (a) mit (b) erfindungsgemäß entstehen, können bei dem miteinander in Kontakt bringen der Komponenten (a) und (b) andere unter den Polymerisationsbedingungen inerte Pulver anwesend sein. Bei diesen inerten Pulvern handelt es sich vorzugsweise um Materialien, die unter den Temperaturbedingungen, bei denen die Umsetzung erfindungsgemäß durchgeführt wird, nicht schmelzen. Der Anteil an nicht schmelzenden Pulvern im Endprodukt kann beispielsweise 5 bis 99, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-% betragen. Als nicht schmelzende inerte Pulver verwendet man vorzugsweise Asparaginsäureimideneinheiten enthaltende Polymerivate. Wenn man das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchführt, kann man die entstehenden pulvelförmigen Reaktionsprodukte als inerte unter den Reaktionsbedingungen nicht schmelzende Pulver teilweise in die Reaktionszone zurückführen. Andere geeignete nicht schmelzende Pulver sind beispielsweise Sand, Glaspulver, Keramikpulver, Stahlkugeln, Asparaginsäure, Tonminerale, Aminosäuren, Schichtsilikate, Zeolith, Aluminiumoxid, amorphe Silikate, Talcum, Siliciumdioxid, Kieselgur, Alumosilikate, Natriumsulfat, Titandioxid, Zement, Gips, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ionenaustauscherharze, Natriumaluminiumsilikate, Natriumphosphate (Pentanatriumtriphasphat), Magnesiumsilikat, Kohlenstoff, RuB, Aktivkohle, Molekularsiebe, Stärke, Metallocide, Silikate und Sulfide. Die Teilchengröße der inerten Pulver beträgt beispielsweise 50 µm bis 50 mm, vorzugsweise 100 µm bis 5 mm.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in sämtlichen Apparaturen durchgeführt werden, die üblicherweise auch zur Herstellung von Polyaspartimid geeignet sind, z. B. Wirbelschichtreaktoren, in denen ein feinteiliges Material mit Hilfe eines inerten Gasstroms bewegt wird, sowie Wirbelschichtreaktoren, die zusätzlich noch mit Rührern oder anderen mechanischen Mischanorganen ausgestattet sind. Die Umsetzung kann auch in einer zirkulierenden Wirbelschicht sowie in Knetern, Extrudern und Schaufelrocknern vorgenommen werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man — in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur — Polyasparaginsäure, Polyasparaginsäureimide oder Mischpolymerivate aus Polyasparaginsäure und Polyasparagin-

säureimiden. Die Polykondensate haben eine Molmasse M_w von 500 bis 10 000, vorzugsweise 800 bis 6 000. Die Reaktionsprodukte können direkt als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Vorzugsweise unterwirft man die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polykondensate einer Neutralisation mit Basen. Dabei entstehen die Salze der Asparaginsäure. Geeignete Basen sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Calciumhydroxid oder Magnesiumoxid. Vorzugsweise verwendet man Natronlauge zur Hydrolyse der Polyasparaginsäureimide und zur Neutralisation der dabei entstehenden Polyasparaginsäuren. Die Alkalosalze der Polyasparaginsäure können außerdem als Scaleinhibitor oder als Dispergiermittel für Pigmente und als Zusatz zu Zementaufschlämmungen verwendet werden.

Die Molekulargewichte wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polyacrylsäure-Natrium-Salz als Eichsubstanz bestimmt. Die Polyacrylsäuren waren mit Hilfe der Lichtstreuungsmethode geeicht.

Beispiel 1

In einem 500 ml fassenden und mit einem Gaseinleitungsrohr versehenem Rundkolben werden 100 g Maleinsäureanhydrid vorgelegt. Der Kolben ist über eine Destillationsbrücke mit einem 2 Rundkolben verbunden, der als Reaktor für die Durchführung der Umsetzung dient. Die Destillationsbrücke wird mit einem Heizband umwickelt und auf eine Temperatur von 180°C vorgeheizt. Der Kolben, in dem die Reaktion durchgeführt ist, ist ebenfalls mit einem Gaseinleitungsrohr versehen, durch das gasförmiger Ammoniak bis auf den Boden des Kolbens geleitet werden kann. Der Reaktionskolben wird mit einem Bad beheizt, das eine Temperatur von 175°C hat. Der Druck im Reaktor wird auf 150 mbar erniedrigt und gleichzeitig leitet man 40 l Stickstoff pro Stunde in den mit Maleinsäureanhydrid beschickten Kolben und gleichzeitig 16 l Ammoniakgas pro Stunde in den Reaktionskolben. Dann wird der Maleinsäureanhydrid enthaltende Kolben auf eine Temperatur von 160°C erhitzt. Die geschilderten Bedingungen werden 5 Stunden aufrechterhalten. Es ist lediglich darauf zu achten, daß alle Teile der Apparatur so heiß sind, daß sich Maleinsäureanhydrid nicht an kalten Flächen niederschlagen kann. Im Reaktionskolben bildet sich eine braune glasige Masse, die aus Polyaspartimid besteht. Durch Hydrolyse mit Hilfe von Natronlauge erhält man aus dem Reaktionsprodukt eine wässrige Lösung des Natriumsalzes einer Polyasparaginsäure mit einer Molmasse von 2500.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man 1,6 l Ammoniak pro Stunde in den Reaktionskolben einleitet. Unter diesen Bedingungen entweicht kein Ammoniak aus dem Reaktionskolben. Nach 4-stündiger Reaktionszeit erhält man einen glasig braunen Feststoff, der nach Hydrolyse mit wässriger Natronlauge in eine wässrige Natriumpolyaspartatlösung überführt wird. Das Molgewicht der Polyasparaginsäure beträgt 2500.

Beispiel 3

In einem 2 l fassenden zylindrischen Reaktor, der mit Rührer und Gaseinleitungsrohr ausgestattet ist, werden 1000 g Maleinsäureanhydrid vorgelegt und auf eine

Temperatur von 170°C erhitzt. Sobald das Maleinsäure-anhydrid geschmolzen ist und eine Temperatur von 170°C erreicht hat, leitet man 18 l pro Stunde gasförmiges Ammoniak in die Schmelze ein. Man leitet solange Ammoniak in die Schmelze ein, bis die Reaktionsmis-
schung eine so hohe Viskosität erreicht hat, daß sie nicht mehr gerührt werden kann. Dies ist nach etwa 3-stündi-
gem Einleiten von Ammoniak der Fall. Der Ammoniak-gasstrom wird dann unterbrochen und der Kolbeninhalt abgekühlt. Er erstarrt zu einer festen Reaktionsmasse,
die spektroskopisch als Polyasparaginsäureimid identifi-
ziert wird. Das daraus durch Hydrolyse in Wasser und Zugabe von Natronlauge erhältliche Natriumpolyas-
partat hat ein Molgewicht von 2200.

5

10

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und/oder Polyasparaginsäureimiden, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (a) Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Äpfelsäure mit
 - (b) Ammoniak und/oder primären oder sekundären Aminen
 in Substanz im Molverhältnis (a):(b) von 1 : 0,1 bis 25
 1 : 3 gegebenenfalls in Gegenwart von cokondensierbaren Verbindungen bei Temperaturen oberhalb von 100°C miteinander in Kontakt bringt, thermisch kondensiert und die Polykondensate gegebenenfalls anschließend hydrolysiert.
 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Maleinsäureanhydrid und als Komponente (b) Ammoniak einsetzt und die Umsetzung und Polykondensation bei 130 bis 250°C durchführt.
 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als cokondensierbare Verbindungen Aminosäuren, Carbonsäuren, Anhydride mehrbasischer Carbonsäuren, Alkohole, Amine, alkoxylierte Alkohole, alkoxylierte Amine, Aminozucker, Kohlenhydrate, Zuckercarbonsäuren und/oder nichtproteinogene Aminocarbonsäuren einsetzt.
 30
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) und (b) in Gegenwart von Kondensationsprodukten der Umsetzungsprodukte aus (a) und (b) miteinander in Kontakt bringt.
 35
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) und (b) in Gegenwart von anderen, unter den Polymerisationsbedingungen inerten Pulvern miteinander in Kontakt bringt.
 40
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Pulver Asparaginsäureimideinheiten enthaltende Polymerivate einsetzt.
 45
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Pulver Asparaginsäureimideinheiten enthaltende Polymerivate einsetzt.
 50
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Pulver Asparaginsäureimideinheiten enthaltende Polymerivate einsetzt.
 55

60

65